

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—124648

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 32 B 27/32  
7/04  
27/28  
// B 32 B 27/00

識別記号

庁内整理番号  
6921—4F  
7603—4F  
6921—4F  
6921—4F

⑭ 公開 昭和58年(1983)7月25日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 積層体

⑯ 特 願 昭57—6271

⑰ 出 願 昭57(1982)1月19日

⑱ 発 明 者 加藤武男

大宮市天沼町1—549

⑲ 発 明 者 今井隆之

東京都新宿区百人町4—6—28  
—303

⑳ 出 願 人 凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1  
号

明 細 書

1. 発明の名称

積 層 体

2. 特許請求の範囲

(1) プラスチックフィルム基材上に放射線照射により交叉結合可能なポリオレフィン変性樹脂とポリオレフィン樹脂を共押出しして得られる積層体に0.1～30メガラッドの放射線を照射することにより各層間で交叉結合されていることを特徴とする積層体。

(2) 放射線照射により交叉結合可能なポリオレフィン変性樹脂が、エチレンと不飽和カルボン酸又はその誘導体との共重合樹脂もしくはエチレンと酢酸ビニルと不飽和カルボン酸又はその誘導体との共重合樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲(1)項記載の積層体。

(3) プラスチックフィルム基材上に各種絵柄、模様、文字等を印刷し、印刷面と放射線照射により交叉結合可能なポリオレフィン変性樹脂が接する

ような順序で積層化された特許請求の範囲(1)又は(2)に記載の積層体。

(4) プラスチックフィルム基材上に各種絵柄、模様、文字等を印刷する印刷インキバインダーの一部に放射線照射により交叉結合可能なポリオレフィン変性樹脂と放射線重合可能な樹脂を添加することを特徴とする特許請求の範囲(3)に記載の積層体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、放射線照射により層間強度、耐性を大巾に向上させることが出来る積層体に関するものである。特にプラスチックフィルム上に接着剤をコーティングすることなしに直接樹脂層を押出しコーティングし、放射線照射と同時に最終物性が得られる積層体に関するものである。

ポリオレフィンのプラスチックフィルム基材へのエクストルージョン法による被覆は食品用包装材料、産業用包装材料用途として一般に行なわれている。その場合、基材フィルムとポリオレフィンとの接着力を得る為に基材フィルムを接着剤又

はアンカー剤処理するが、ポリオレフィンのエクストルージョン後も接着剤又はアンカー剤に含まれる有機溶剤が積層体内に微量に残り、内容物への臭気移行が問題となることが多い。また特にウレタン等の2液反応型接着剤を使用した場合には積層化後反応が終了するまで後加工へ移行出来ず、反応を促進する為加温処理等が行なわれ保存スペースや加温設備が必要となる。

さらには積層体の要求物性に依り接着剤及び塗布版は交換されそれに伴う作業時間や人員はコストを押し上げる。

また各種有機溶剤を含む接着剤やアンカー剤を使用することにより、作業環境は当然悪化する。

このような従来の欠点を改良すべく、不飽和グリシジルをグラフト変性したポリオレフィンを平滑な基材に直接押出しコーティングして得られる積層体が提案された(特願昭54-28376)。但しこの場合、不飽和グリシジルをグラフト変性したポリオレフィンが接着するのは分子内にアミノ基、酸無水物基、フェノール基、カルボン酸基、

エポキシ基等を有する基材に対してであり、その選択範囲は限定され、またそれらの極性基を有しない基材に対しては事前にアンカーコートする必要がある。

また、放射線照射により得られる積層体については、特願昭51-112888で提案されるナイロン/接着層/オレフィン重合体の積層体があるが、この場合、ナイロン、接着層、オレフィン重合体の各層は同時押出しすることにより形成され、ナイロンに事前に印刷することは不可能であり、又積層化後の印刷も困難であり、その用途はかなり限定されたものとなる。

本発明はこのような従来の欠点を解消する為、全く接着剤、アンカー剤を使用せず放射線照射により十分な層間強度、耐性を有する、プラスチックフィルム基材とポリオレフィンとの積層体を得ることを目的としている。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明は第1図に示す通りプラスチックフィルム基材(1)上に放射線照射により交叉結合可能なポ

リオレフィン変性樹脂(2)とポリオレフィン樹脂(3)を共押出しして得られる積層体(4)に0.1～30メガラッドの放射線を照射することにより各層間で交叉結合されていることを特徴とする積層体である。

ここで放射線とは例えば電子線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、X線等を意味し、その高エネルギー照射により、主にポリオレフィン変性樹脂の極性基を活性化する。このうち、加速電子線が装置的にも、取扱い上も利用しやすく、特に積層化と照射を連続的行なう場合電子線照射が好ましい。

放射線照射量は放射線照射により交叉結合可能なポリオレフィン変性樹脂を活性化するのに十分であり、かつ積層体の各層に悪影響を与えない0.1～30メガラッド(1メガラッド=10<sup>6</sup>ラッド、1ラッドは物質1gあたり100エルグのエネルギー吸収に相当する吸収線量。)の範囲であり、好ましくは0.5～10メガラッドの範囲である。照射量が30メガラッド以上では、基材フィルムの分解や変質によると思われる機械的強度の低下

や変色が発生し、又ポリオレフィンについても架橋反応によると思われるヒートシール性の不良が起り易くなる。

プラスチックフィルム基材(1)とは、コロナ放電処理等の方法により表面処理された二軸延伸ナイロンフィルム、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリプロピレンフィルムさらにはそれらの延伸フィルムに塩化ビニリデンコートしたフィルム等が使用出来、各種用途の積層体への展開が可能である。また無延伸ナイロン、無延伸ポリエチレンテレフタレート、無延伸ポリプロピレン、塩化ビニル等の各フィルム及びシートも同様に使用出来、積層化後真空成形等により成形加工も可能である。

放射線照射により交叉結合可能なポリオレフィン変性樹脂(2)とは、ポリオレフィンを変性することにより、放射線照射の高エネルギーにより接着界面での重合反応、構造変化等により接着力を向上出来る樹脂であり、特にエチレンと不飽和カルボン酸又はその誘導体との共重合樹脂もしくは、

エチレンと酢酸ビニルと不飽和カルボン酸又はその誘導体との共重合樹脂が優れており、具体的にはポリエチレンもしくはエチレン酢酸ビニル共重合樹脂に、それぞれカルボン酸基、酸無水物基、およびこれらの誘導体をグラフト重合させたものである。このカルボン酸、酸無水物およびこれらの誘導体としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、メタクリル酸無水物、無水マレイン酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等である。

ポリオレフィン樹脂(3)とはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂等の汎用ポリオレフィン樹脂であり特に限定されるものでなく積層体の用途に合わせ選択出来る。

次に、包装材料等に使用される積層体では、各種絵柄、模様、文字等を印刷することは不可欠であるが、本発明によれば、それらに容易に可能である。すなわち第2図に示す通りプラスチックフィルム基材(1)上に従来より使用されるプラステッ

ポリエステルアクリル樹脂、ポリエーテルアクリル樹脂、ポリウレタンアクリル樹脂、さらには、ステレンマレイン酸エステル共重合樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、イソブチレン-無水マレイン酸共重合樹脂、アクリルアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリグルタミン酸樹脂、ポリアミノ酸樹脂、ポリエチレンジイミン、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂ケン化物等で効果がある。

ポリオレフィン変性樹脂と放射線重合可能な樹脂の添加量は、印刷適性、流動性、乾燥性等、インキ本来の性能を極端に低下させなければ特に限定はされないが各種添加量を変えた試験ではインキバインダー(一般に生インキ全体の20~50%を占める)に対し、10部から50部の範囲で好ましい結果が得られた。

以下、本発明の実施例により具体的に説明する。  
実施例-1

無水マレイン酸をグラフト重合したポリエチレン(アドマー207:三井石油化学製)と低密度ポリエチレン(ミラソン-14:三井ポリケミカ

クフィルム用インキ(5)、例えばインキバインダー樹脂としてニトロセルロースを使用するインキにより各種絵柄、模様、文字等を印刷し、印刷面と放射線照射により交叉結合可能なポリオレフィン変性樹脂(2)が接するような順序で積層化した後放射線照射することで、インキとポリオレフィン変性樹脂との接着力が得られる。但し、印刷面積が多い場合や、顔料分の多い白インキ等で裏打ちする場合さらには、より高度の耐性が要求される場合等には、インキバインダーの一部にポリオレフィン変性樹脂と放射線重合可能な樹脂を添加することにより、その接着力は大巾に向上する。ここで、ポリオレフィン変性樹脂と放射線重合可能な樹脂とは、それ自体放射線の高エネルギーによりラジカル重合可能な樹脂は勿論であるが、それ以外に放射線照射により活性化されたポリオレフィン変性樹脂の極性基と反応性のある樹脂も使用出来る。具体的には不飽和二重結合を有する不飽和ポリエステル樹脂、アクリル酸共重合体とグリシジルエステルの反応物、1,2-ポリブタジエン、

ル製)をそれぞれ厚さ3μと37μとなるようにブラックボックス方式により樹脂温度220℃で、二軸延伸ナイロンフィルム(ポニール、興人製)上に接着剤やアンカー剤の塗布なしに直接共押し出しコーティングしSample-1の積層体を得た。

得られた積層体Sample-1に電子線加送装置(エレクトロカーテン:Energy Science社製)により1メガラッド、5メガラッド、10メガラッド、30メガラッド、50メガラッドの電子線を照射し、それぞれSample-2, 3, 4, 5, 6とした。Sample 1~6の物性を比較すると表-1の通りであり放射線照射により積層体の接着強度は大巾に向上し、かつ照射量に従いその強度は増大する。さらには、放射線未照射のSample-1では全く耐ポイル性がなく、二軸延伸ナイロンフィルムと無水マレイン酸グラフトポリエチレンの間で剥離するのに比べ放射線を照射したSample-2~5では耐ポイル性は良好であった。但し、放射線照射量の多いSample 5, 6では二軸延伸フィルムの黄変現象やヒートシール層であるポリエチレンのヒ-

トシール性の低下が認められ、実用上は30メガラッドが限界である。

表-1

No	材 質	放射線照射量		接着強度		耐バイル性		放射線照射による 外観変化
		メガラッド	g/15mm	kg/15mm	kg/15mm	メガラッド	時間	
Sample-1	•1 O-Ny / •2 無水マレイン酸グラフトポリエチレン / LDPE	0	80	1.2	1.2	不可 (ペリ)	-	-
-2	•1 / •2 / •3	1	350	2.5	2.5	可	変化なし	-
-3	•1 / •2 / •3	5	580	3.1	3.1	可	-	-
-4	•1 / •2 / •3	10	720	3.2	3.2	可	-	-
-5	•1 / •2 / •3	50	800	2.1	2.1	可	若干黄変	-
-6	•1 / •2 / •3	50	850	0.5	0.5	テスト不可	黄変	-

- 1 O-Ny : 二軸延伸ナイロンフィルム 15μ
- 2 LDPE : 低密度ポリエチレン 37μ
- 3 接着強度: 15mm巾試料の剥離強度を引張試験機(タシロン)にて測定。
- 4 ヒートシール強度: 各サンプルを160℃-10kg/cm<sup>2</sup>-1秒の条件でヒートシール後15mm巾試料とし引張試験機にて測定。
- 5 耐バイル性: 各サンプルを10×15cmに製膜し、内容物として水/食用油=50/50を封入し、98℃-30分間バイルし評価。

実施例-2

エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸グリシジル共重合樹脂(ボンドファースト7B:住友化学製)と、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂(ミラソン252:三井ポリケミカル製)をそれぞれ厚

さ3μと57μになるようにブラックボックス方式により樹脂温度230℃で、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(ルミラーQ-27厚さ12μ:東レ製)、二軸延伸ポリプロピレンフィルム(YS-42厚さ20μ:東レ製)及びポリ塩化ビニリデンコート二軸延伸ポリプロピレンフィルム(φ6000厚さ22μ:ダイセル製)上に接着剤やアンカー剤の塗布なしに直接共押し出しコーティングしSample 7, 8, 9の積層体を得た。そしてそれぞれのSampleに電子線加速装置により5メガラッドの電子線を照射し、Sample-10, 11, 12とした。Sample 7~12の物性を比較すると表-2の通りであり、広い範囲の基材フィルムに関し、放射線照射による積層体の接着強度を高める効果があることが明らかである。

表-2

No	材 質	放射線照射量	接着強度	ヒートシール強度
Sample-7	•1 PET / •2 エチレン-酢酸ビニル-メタクリル共重合樹脂 / EVA	メガラッド 0	g/15mm 90	kg/15mm 1.1
-8	•3 OPP / •4 KOP / •5 塩化ビニリデン	0	70	1.1

Sample-9	•4 KOP / •5 塩化ビニリデン	メガラッド 0	g/15mm 120	kg/15mm 1.7
-10	PET / •2	5	410	3.2
-11	OPP / •2	5	380	3.2
-12	KOP / •2	5	220 <sup>•5</sup>	3.0

- 1 PET: 二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム 12μ
- 2 EVA: エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂 57μ
- 3 OPP: 二軸延伸ポリプロピレンフィルム 20μ
- 4 KOP: 塩化ビニリデンコート二軸延伸ポリプロピレンフィルム 22μ
- 5 塩化ビニリデン-二軸延伸ポリプロピレンフィルム 間での剥離

実施例-3

ニトロセルロース系グラビアインキ(CCST:東洋インキ製)に、スチレン-マレイン酸エステル共重合樹脂(スチライト:三京化成製)をインキバインダーに対し25重量パーセント添加したインキで、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(ルミラーQ-27、東レ製厚さ12μ)に印刷した後、この印刷面に、無水マレイン酸グラフト重合ポリエチレン(モディック:三菱油化製)と低密度ポリエチレン(ミラソン14:三井

ポリケミカル製)をそれぞれ5μと35μになるように、マルチマニホールド方式により、樹脂温度で、接着剤やアンカーの塗布

(以下 余白)

なしに直接共押出しコーティングし Sample-13 の積層体を得た。そして Sample-13 に電子線加速装置により 5 メガラッドの電子線を照射し、Sample-14 とした。Sample-13、14 の物性を比較したのが表-3 であり、この場合にも放射線照射による接着力や、耐性の向上は歴然としている。特にインキ部では、放射線未照射 Sample-13 ではほとんど接着しないのに対し、放射線照射 Sample-14 では十分に実用性のある強度が得られ、その上、いわゆる低温ボイルではあるがボイルも可能となる。

表-3

No	構 成	放射線 照射量	接着強度		80℃-60分 ボイル性
			無地部	インキ部	
Sample-13	PA7/インキ/無水マレイン酸グラフト重合/ポリエチレン/LDPE	0	60	10	不可
Sample-14	"/"/"/"/	5	340	210	可

実施例-4

エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸グリシジル共重合樹脂 (ボンドファースト 2B : 住友化学

表-4

No	構 成	放射線 照射量	接着強度	真空成形後の接着強度	
				側面部	コーナー部
Sample-15	塩化ビニル/エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸グリシジル共重合樹脂/塩化ビニル	0	70	50	10
Sample-16	"/"/"/	5	420	400	310

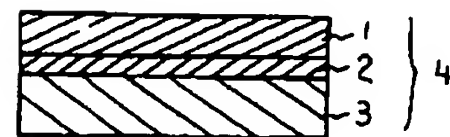
## 4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図は本発明の積層体の断面図である。

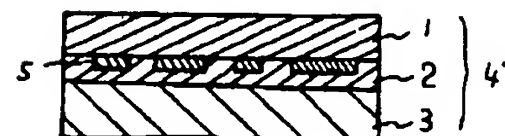
- (1) …プラスチックフィルム基材
- (2) …放射線照射により交叉結合可能なポリオレフィン変性樹脂
- (3) …ポリオレフィン樹脂
- (4)、(4') …積層体
- (5) …インキ層

型) とポリブレン (PL25F : 三菱油化製) をそれぞれ厚さ 8  $\mu$  と 72  $\mu$  になるように樹脂温度 230℃ で、塩化ビニルシート (厚さ 700  $\mu$ ) 上に、接着剤やアンカー剤の塗布なしに直接共押出しコーティングし、Sample-15 の積層体を得た。そして Sample-15 に電子線加速器により 5 メガラッドの電子線を照射し Sample-16 とした。得られた Sample-15、16 を真空成形機により、絞り比 0.3 で真空成形し、チョコレート菓子用プラスチックトレーを作成し、評価した結果を表-4 に示す。その結果、未照射 Sample-15 では塩化ビニルシートとエチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸グリシジル共重合樹脂の間の接着力が不十分であり、真空成形によりさらに層間強度が低下し実用性がない。これに対し放射線照射した Sample-16 では真空成形後の強度、特に厚みが薄くなるコーナー付近においても実用性のある強度を示した。

第1図



第2図



特許出願人  
凸版印刷株式会社  
代表者 鈴木 和 夫

